

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025310

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

C08F 4/34
// C08F 12/08

(21)Application number : 08-181891

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 11.07.1996

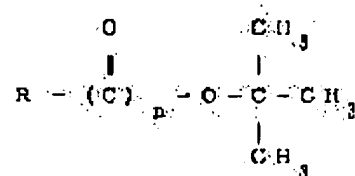
(72)Inventor : TAURA KATSUKI
ISHIGAKI HIDEYO

(54) POLYMERIZATION INITIATOR COMPOSITION AND POLYMERIZATION OF VINYL MONOMER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition composed of an organic peroxide and a specific compound, high in safety and storage stability, and useful for vinyl monomer polymerization.

SOLUTION: This polymerization initiator composition is composed of (A) pref. 10-80wt.% of an organic peroxide 30-120°C in 10-h half-life temperature (pref. liquid at 25°C, e.g. di-t-butyl peroxide) and (B) a compound of the formula ((n) is 0 or 1; R is methyl or t-butyl)(e.g. t-butyl acetate). This composition is prepared pref. in presence of a catalyst such as sulfuric acid, and applicably to vinyl monomer polymerization through e.g. bulk polymerization.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25310

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int. CL ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/34	MEM		C 0 8 F 4/34	MEM
// C 0 8 F 12/08	MJU		12/08	MJU E7,8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-181891

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月11日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 田前 克樹

愛知県知多郡武豊町六貫山2丁目34番地

(72) 発明者 石塚 秀世

愛知県知多郡阿久比町大字矢高字内越19番地

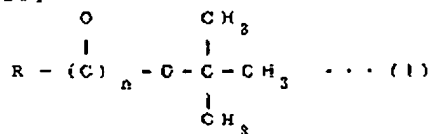
(54) 【発明の名称】 重合開始剤組成物及びそれを用いるビニル系単量体の重合方法

(57) 【要約】

【課題】 有機過酸化物を製造する際、溶剤希釈の状態
で製造でき、また貯蔵安定性が優れている重合開始剤組
成物、及びこの重合開始剤組成物を用いて重合した時に
連鎖移動が少ないため高分子量の重合体を得ることがで
きるビニル系単量体の重合方法を提供する。

【解決手段】 10時間半減期温度が30℃～125℃
である有機過酸化物と下記一般式(1)で示される化合
物からなる重合開始剤組成物、及びこれを用いたビニル
系単量体の重合方法。

【化1】



(式中、nは0或いは1、Rはメチル基或いはt-ブチ
ル基である。)

(2)

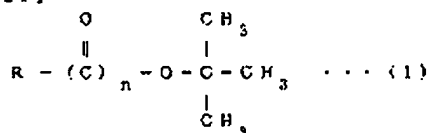
特開平10-25310

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 10時間半減期温度が30℃～125℃である有機過酸化物と下記一般式(1)で示される化合物とからなる重合開始剤組成物。

【化1】



(式中、nは0或いは1、Rはメチル基或いはt-ブチル基である。)

【請求項2】 有機過酸化物が25℃で液状である請求項1に記載の重合開始剤組成物。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の重合開始剤組成物を用いることを特徴とするビニル系単量体の重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の有機溶剤を含む重合開始剤組成物、及びそれを用いるビニル系単量体の重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機過酸化物は、比較的低い温度で熱的或いは還元性物質と反応して、容易に遊離ラジカルを生成する。そのため重合開始剤としてオレフィン等のビニル系単量体の重合や不飽和ポリエステル硬化等に利用されている。しかしながらその熱や異物に対する不安定性、更に摩擦、衝撃等に対する感度の高さから、取扱いには充分な注意が必要である。そのため一般には、有機過酸化物に対して相互作用が少なく、貯蔵安定性に対する影響が少ないもので有機過酸化物を希釈した重合開始剤組成物が知られている。例えば、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等により希釈した重合開始剤組成物、水により乳化または乳化した重合開始剤組成物、ジオクチルフタレート等の可塑剤或いは脂肪族や芳香族炭化水素等の有機溶剤により希釈した重合開始剤組成物が知られている。更に、最近では特定の有機溶剤、カウリブタノール等で規定された炭素数8～15の脂肪族炭化水素により希釈した重合開始剤組成物が特公昭61-60082号公報で開示されている。さらに前記重合開始剤組成物を用いるビニル系単量体の重合方法も開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記の様な重合開始剤組成物及びそれを用いるビニル系単量体の重合方法は夫々以下の欠点を有し、使用しづらい面があった。一般的にビニル系単量体の重合に於いては、無機系の希釈剤の混入には異物問題があり、また水による乳化或いは乳化では懸濁重合或いは乳化重合に限られる間

2

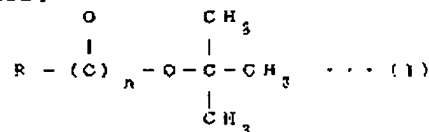
題がある。更に、有機溶剤の一つであるジオクチルフタレート等の可塑剤は溶解性が高く、ほとんどの場合有機過酸化物と均一となり取り扱い上安全性が高まるが、有機過酸化物を製造する初期の段階に添加すると、製造条件、特にアルカリ系の触媒を用いる製造条件においては希釈溶剤が反応に大きく関与するため問題となる。また重合開始剤として用いた場合、可塑剤の沸点が200℃以上の場合には、最終重合体に混入してくるという問題もある。また芳香族系炭化水素は溶解性に優れているものの、芳香環による健康上の問題もあり、また安全性を高めるため有機過酸化物を製造する際に初期段階から添加すると着色を起こすという問題がある。一方、脂肪族系炭化水素は上記問題に対し最も優れているが、それを用いたビニル系単量体の重合時、その連鎖移動剤的働きにより、得られる重合体の物性に悪影響を及ぼすという場合がある。

【0004】本発明は以上の従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、溶剤希釈の状態では有機過酸化物を製造でき、安全性及び安定性に優れた重合開始剤組成物を提供することであり、またこの重合開始剤組成物を用いて高分子量の重合体を得るためのビニル系単量体の重合方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、10時間半減期温度が30℃～125℃である有機過酸化物と下記一般式(1)で示される化合物とからなる重合開始剤組成物である。

【化2】



(式中、nは0或いは1、Rはメチル基或いはt-ブチル基である。)

また、第2の発明は、第1の発明において、有機過酸化物が25℃で液状である重合開始剤組成物である。また、第3の発明は、第1の発明の重合開始剤組成物を用いることを特徴とするビニル系単量体の重合方法である。

【0006】

【発明の実施形態】以下に、この発明の実施形態について、より詳細に説明する。本発明の重合開始剤組成物に用いられる有機過酸化物は、10時間半減期温度が30℃～125℃であって、ビニル系単量体の重合開始剤として使用できるものである。これらの化合物としては、例えばジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパ

(3)

特開平10-25310

3

ーオキシ}-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、
 1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサ
 ン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-1-ブチルパーオキシ
 シクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(1-ブチル
 パーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール、イソブチ
 リルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、3,
 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウ
 ロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の
 ジアルキルパーオキサイド、ジ-n-プロピルパーオキシ
 ジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシブチルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、1-ヘキシルパーオキシネオデカネート、1-アミルパーオキシネオデカネート、1-ブチルパーオキシネオデカネート、1-ブチルパーオキシネオヘキサネート、1-ブチルパーオキシビバレート、1-ブチル2-エチルヘキサネート、1-ブチルパーオキシイソブチレート、1-ブチルパーオキシラウレート、1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、1-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル、1-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等のパーオキシモノカーボネートが挙げられる。

【0007】特に、25℃で液状のものが溶解性が高く、均一になるため好ましい。これらの化合物としては、例えばジ-1-ブチルパーオキサイド、1-ブチルクミルパーオキサイド、1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-1-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、イソブチリルパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、1-ヘキシルパーオキシネオデカネート、1-アミルパーオキシネオデカネート、1-ブチルパーオキシネオデカネート、1-ブチルパーオキシネオヘキサネート、1-ブチルパーオキシビバレート、1-ブチル2-エチルヘキサネート、1-ブチルパーオキシイソブチレ

4

ート、1-ブチルパーオキシラウレート、1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、1-ブチルパーオキシアセテート、1-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1-ブチルパーオキシアリルモノカーボネートが挙げられる。

【0008】なお、前記10時間半減期温度とは、ベンゼン中0.1モル/リットルの濃度で10時間後に有機過酸化化合物濃度が半分となる温度であり、熱的特性を表す一つの指標である。

【0009】一般式(1)で示される化合物を具体的に示すと、1-ブチルアセテート、1-ブチルビバレート、メチル-1-ブチルエーテル、ジ-1-ブチルエーテルである。これらはビニル系単量体の重合時に連鎖移動を起こしやすい活性水素を持つ官能基、例えばメチレン基やメチン基が分子中になく、更に沸点が200℃以下の化合物であり、前記有機過酸化化合物の希釈剤として用いる。

【0010】本発明の重合開始剤組成物は、有機過酸化化合物の含有量5～90重量%と一般式(1)で示される化合物10～95重量%の割合からなり、好ましくは有機過酸化化合物の含有量が10～80重量%である。有機過酸化化合物含有量が5重量%以下では製造、貯蔵及び輸送コストがかかり現実的ではなく、また90重量%以上では重合体の物性への影響は少なくて済むが、安全性の点から好ましくない。

【0011】本発明の重合開始剤組成物の製造方法としては、一般に工業的に行われている製造法と同様にして行うことができる。触媒としては、例えば硫酸、塩酸或いは過塩素酸等の酸系、ヒリジン、炭酸ソーダ、苛性ソーダ、苛性カリウム等の塩基系が良く用いられる。本発明の一般式(1)で示される希釈剤の添加は、有機過酸化化合物の工業的純品を製造してから行っても構わないが、安全性の面から有機過酸化化合物を製造する初期段階に添加する方が好ましい。

【0012】また本発明の重合開始剤組成物は更に安全を確保するために、水、乳化剤、保護コロイド剤等を添加して乳化状態にして使用することもできる。

【0013】また本発明の重合開始剤組成物は塊状重合、溶液重合、懸濁重合、更に乳化重合に適用できる。この場合、重合条件は前述した各重合方法に於いて一般的に行われている条件が用いられる。即ち、本発明の重合開始剤組成物の添加量は、通常ビニル系単量体に対し0.001～2.0重量%、好ましくは0.01～1.0重量%である。重合温度もビニル系単量体或いは得られる重合体の物性を考慮して行えばよいが、一般的に10～150℃で行うのが好ましい。

【0014】また本発明の重合開始剤組成物は、エチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリルエステル類、メタクリルエステル類、酢酸

(4)

特開平10-25310

5

ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、四フッ化エチレン、フッ化ビニリデン等のビニル系単量体の重合或いは共重合に好適に使用される。また他のパーオキサイド系或いはアゾ系重合開始剤と併用して前記ビニル系単量体の重合或いは共重合することもできる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により、更に具体的に説明する。以下%は重量%を示す。

実施例1 (1-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを含む重合開始剤組成物)

攪拌機を備えた300cc4つ口フラスコに3.0%苛性カリウム水溶液40.7gを入れ、攪拌下温度を10℃に保ちながら、6.9%1-ブチルヒドロパーオキサイド水溶液60.6gを添加する。更にジ-1-ブチルエーテルを20g添加する。その後液温を10℃に保ちながらイソプロピルクロロホルメート36.8gを滴下する。更に1時間、10℃で反応を続けた後、冷水を80cc加入静置分層を行う。油層を5%苛性ソーダ水溶液80gで洗浄した後、水80gで洗浄を3回行った。得られた油層に無水硫酸マグネシウムを加え、乾燥した後、濾過を行い無色透明液体の1-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを含む重合開始剤組成物65.3gを得た。純度は69.7% (活性酸素量として6.32%)であり、収率86.1%であった。前記重合開始剤組成物の20℃での2ヶ月間の貯蔵安定性を純度 (活性酸素量) の低下率で見たとところ0.3%であった。このことをジ-1-ブチルエーテルの代わりにトルエンで希釈した同純度の1-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを含む重合開始剤組成物と比較したところ、純度 (活性酸素量) の低下は大差は見られなかったが、着色が見られた。

【0016】実施例2 (1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネートを含む重合開始剤組成物)

実施例1で使用した300cc4つ口フラスコに3.0%苛性カリウム水溶液69.2gを入れ、攪拌下温度を10℃に保ちながら、6.9%1-ブチルヒドロパーオキサイド水溶液39.1gを添加した。更に酢酸1-ブチルを12g添加した。その後液温を20℃に保ちながら2-エチルヘキサニル酸クロライドを40.6gを滴下した。更に2時間、30℃で反応を続けた後、冷水を60cc加入静置分層を行った。油層を5%苛性ソーダ水溶液60gで洗浄した後、水洗を3回行った。得られた油層に無水硫酸マグネシウムを加え、乾燥した後、濾過を行い無色透明液体59.0gの1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネートを含む重合開始剤組成物を得た。活性酸素量は5.96%で純度80.6%、収率91.0%であった。前記重合開始剤組成物の5℃での1ヶ月間の強制劣化による貯蔵安定性を純度 (活性酸素量) の低下率で見たとところ0.2%であった。

【0017】実施例3 (イソブチルパーオキサイドを

6

含む重合開始剤組成物)

実施例1で使用した300cc4つ口フラスコに2.0%苛性カリウム水溶液92.6gを入れ、攪拌下温度を10℃に保ちながら、6.0%過酸化水素水溶液9.4gを添加する。更にビバリン酸1-ブチルを40g添加する。その後、液温を0℃に保ちながらイソ酪酸クロライドを32.0gを滴下する。更に30分、0℃で反応を続けた後、水層を分離し、油層を水80gで3回洗浄した。得られた油層に無水硫酸マグネシウムを加え、乾燥した後、濾過を行い無色透明液体のイソブチルパーオキサイドを含む重合開始剤組成物59.9gを得た。純度は34.9% (活性酸素量として3.20%)であり、収率80.0%であった。前記重合開始剤組成物の0℃での1ヶ月間の強制劣化による貯蔵安定性を純度 (活性酸素量) の低下率で見たとところ0.3%であった。

【0018】実施例4 (ジイソプロピルパーオキシジカーボネートを含む重合開始剤組成物)

実施例1で使用した300ccの4つ口フラスコに1.0%苛性ソーダ水溶液88.0gを入れ、攪拌下温度を10℃に保ちながら、6.0%過酸化水素水溶液9.4gを添加する。更にメチル1-ブチルエーテルを39g添加する。その後液温を0℃に保ちながらイソプロピルクロロホルメートを36.8gを滴下する。更に30分、0℃で反応を続けた後、水層を分離し、その後、油層を水80gで3回洗浄した。得られた油層に無水硫酸マグネシウムを加え、乾燥した後、濾過を行い無色透明液体のジ-2-エチルヘキサニルパーオキシジカーボネートを含む重合開始剤組成物65.1gを得た。純度は40.7% (活性酸素量として3.76%)であり、収率85.7%であった。前記重合開始剤組成物の0℃での1ヶ月間の強制劣化による貯蔵安定性を純度 (活性酸素量) の低下率で見たとところ1.0%であった。

【0019】実施例5 (1-ブチルパーオキシビバレートを含む重合開始剤組成物)

実施例1で使用した300ccの4つ口フラスコに3.0%苛性カリウム水溶液72.9gを入れ、攪拌下温度を10℃に保ちながら、6.9%1-ブチルヒドロパーオキサイド47.0gを添加する。更に酢酸1-ブチルを20g添加する。その後液温を0℃に保ちながらビバリン酸クロライドを36.2gを滴下する。更に2時間、0℃で反応を続けた後、冷水を70cc加入静置分層を行う。油層を5%苛性ソーダ水溶液70gで洗浄した後、油層を水80gで3回洗浄した。得られた油層に無水硫酸マグネシウムを加え、乾燥した後、濾過を行い無色透明液体の1-ブチルパーオキシビバレートを含む重合開始剤組成物61.0gを得た。純度は69.4% (活性酸素量として6.37%)であり、収率85.9%であった。前記重合開始剤組成物の5℃での2ヶ月間の強制劣化による貯蔵安定性を純度 (活性酸素量) の低

(5)

特開平10-25310

7

下率で見たところ0.5%であった。

【0020】実施例6（1,1-ビス（1-ブチルパーオキシ）シクロヘキサンを含む重合開始剤組成物）

実施例1で使用した300cc4つ口フラスコにシクロヘキサノン27.9gを入れ、維持下温度を20℃に保ちながら、69%1-ブチルヒドロパーオキシド水溶液78.3gを添加する。更に酢酸1-ブチルを25g添加する。その後液温を10℃に保ちながら75%硫酸を28.8gを滴下する。更に1時間、10℃で反応を続けた後静置分離を行う。油層を5%苛性ソーダ水溶液100gで洗浄した後、水洗を3回行った。得られた油層に無水硫酸マグネシウムを加え、乾燥した後、濾過を行い無色透明液体98.2gの1,1-ビス（1-ブチルパーオキシ）シクロヘキサンを含む重合開始剤組成物を得た。活性酸素量は8.78%で純度70.0%、収率89.9%であった。前記重合開始剤組成物の40℃での1ヶ月間の強制劣化による貯蔵安定性を純度（活性酸素量）の低下率で見たところ0.2%であった。

【0021】実施例7（スチレンの重合）

スチレン100gに実施例1の重合開始剤組成物0.14g添加し、これを内容量100ccのガラスアンプルに入れ、空間部を窒素置換した後、110℃で6時間重合した。ガスクロマトグラフィー（GLC）による残存スチレンの定量により測定した重合転化率は93.3%であった。またゲルパーミネーションクロマトグラフィー（GPC）により求めた数平均分子量は188100、重畳平均分子量は465000であった。

【0022】比較例1

実施例1の重合開始剤組成物を用いる代わりに、トルエンで希釈した同純度の1-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを含む重合開始剤組成物を用いた以外は実施例6に準じて重合を行った。その結果、転化率は90.3%、数平均分子量は178000、重畳平均分子量は433000であった。以上の結果から本発明の重合開始剤組成物は、トルエンで希釈した重合開始剤組成物に比べ、高分子量の重合体を得られる点で優れていることは明らかである。

8

【0023】実施例8（スチレン、メチルメタクリレート及びメタクリル酸の共重合）

500ccオートクレーブにイオン交換水200cc、リン酸カルシウム1g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（日本油脂社製、商品名：ニューレックスR）0.04g、実施例2の重合開始剤組成物0.13g、1-ブチルパーオキシベンゾエート（日本油脂社製、商品名：パーブチルZ）0.05g、スチレン60g、メチルメタクリレート20g、メタクリル酸20gを入れ、空間部を窒素置換した後、攪拌しながら80℃から120℃まで毎時10℃の割合で昇温しながら4時間重合を行った。その後、120℃で3時間重合を行った。冷却後、内容物を取り出し、塩酸で洗浄し、水洗、乾燥した。得られた樹脂について実施例6に準じて、重合転化率、分子量を測定した。その結果は転化率98.1%、数平均分子量206000、重畳平均分子量422000であった。

【0024】比較例2

実施例2の重合開始剤組成物0.13gを用いる代わりに、脂肪族系炭化水素（シェル石油社製、商品名：シェルゾール71）で希釈した同純度の1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネートを含む重合開始剤組成物を用いた以外は実施例8に準じて重合を行った。その結果、転化率は96.0%、数平均分子量は194000、重畳平均分子量は398000であった。以上の結果から本発明の重合開始剤組成物は、シェルゾール71で希釈した重合開始剤組成物に比べ、高分子量の重合体を得られる点で優れていることは明らかである。

【0025】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば、次のような優れた効果を奏する。第1に、本発明による重合開始剤組成物は溶剤希釈の状態で有機過酸化物を製造できるので安全性に優れており、また得られた重合開始剤組成物の貯蔵安定性が優れている。第2に、本発明の重合開始剤組成物を用いるビニル系単量体の重合方法によれば高分子量の重合体を得ることができる。従って、この発明の工業的利用価値は高い。